

УДК 621.315.592

Л.Козак

Теоретичне дослідження процесу твердіння рідин

*Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу вул. Карпатська 15,
м. Івано-Франківськ, 76000, Tel. 03422-42351, fax 03422-42139,
E-mail: kozakl@ifdtung.if.ua*

У приведеній роботі на основі дослідження трьохатомної моделі твердого тіла зроблено висновок, що утворення кристалічної чи аморфної структури при твердінні рідин залежить від геометрії потенціалу міжатомної взаємодії.

Ключові слова: Трьохатомна модель, кристалічна і аморфна структура, міжатомна взаємодія, твердіння, стійкість, сферичносемеричний потенціал.

Стаття постуила до редакції 3.10.2000; прийнята до друку 13.11.2000

I. Вступ

Серед найрізноманітніших промислових технологій широке застосування мають процеси пов'язані з одержанням виробів з рідкого стану - кристалізація і твердіння. Першою і найважливішою стадією обробки металічних виробів є плавлення і кристалізація. У зв'язку з цим у науці про метериали існує підвищений інтерес до металічних рідин і проблем взаємозв'язку рідкого стану з твердим. Для структури рідин характерним є ближній порядок на відміну від кристалічних тіл, для яких характерним є також дальній порядок. Ближній порядок характеризується відстанню між атомами (іонами), кількістю сусідів для кожного атома, природою міжатомних зв'язків і геометрією потенціалу їх взаємодії. Періодичність у розміщенні атомів рідини поширюється лиш на обмежене число міжатомних відстаней. При кристалізації відбувається якісний процес зміни характеру міжатомної взаємодії, внаслідок чого ближній порядок доповнюється дальнім порядком. Рідина перетворюється у тверде тіло з виділенням скритої теплоти кристалізації. Нижче

приведено моделювання цих процесів на дискретній моделі твердого тіла з використанням стандартної програми Mathcad 6.0. Методика моделювання відповідає методикам, які використовувались у роботах [1, 2].

II. Взаємодія між ближніми атомами

Основою дискретних моделей є залежність енергії і сили взаємодії двох атомів від відстані між ними (рис.1). Міжатомну взаємодію можна описати різними потенціалами такими як Ленарда-Джонса, Борна, Мі та ін. Спільним для них є те, що атоми розміщені на рівноважній відстані $r=r_0$, яка відповідає мінімуму їх енергії і визначається рівністю конкуруючих сил притягання і відштовхування між валентними електронами і іонами (сума сил рівна нулю). На відстані більшій від r_0 діють сили притягання, на відстані меншій від r_0 діють сили відштовхування. Теплові коливання змінюють енергію взаємодії атомів і відносно їх положення.

У нашому випадку енергію зв'язку між двома атомами визначали з рівняння Іоффе:

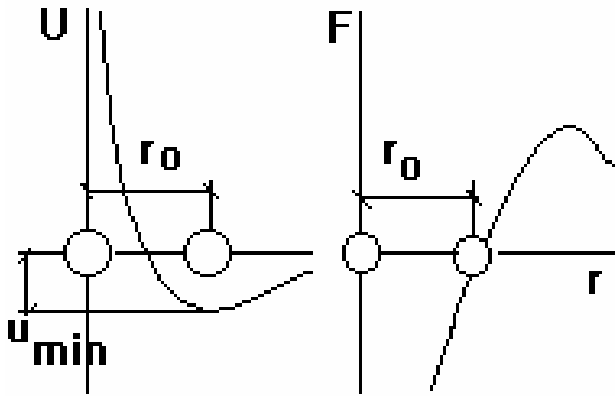


Рис. 1. Залежність енергії U і сили взаємодії F двох атомів від відстані r між ними.

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1)$$

де A і B - константи; m і n - показники степені енергії сил притягання і сил відштовхування відповідно. При цьому завжди $n > m$.

Оскільки дані розрахунки проводяться для встановлення якісних характеристик моделі, то вважатимемо константу A і показник степені m рівними одиниці, $n=8$, а $r_0=2.5 \text{ \AA}$.

Залежність енергії зв'язку запишемо у вигляді:

$$U = \frac{1}{r} - \frac{r_0^{n-1}}{r^n \times n} \quad (2)$$

де r - відстань між атомами.

Цей запис одержаний із залежності (1) з врахуванням того, що мінімум потенціальної енергії пари атомів досягається при $r=r_0$, коли $dU/dr=0$; $Am/r_0^{m+1} = Bn/r_0^{n+1}$.

На рисунку 2 приведений графік цієї залежності.

Для початку розглянемо лінійну трьохатомну модель твердого тіла (рис.3). Подібна модель була використана Френкелем при аналізі стійкості кристалів [3]. У цій моделі енергія взаємодії середнього атома з двома крайніми визначається, як сума парної взаємодії з

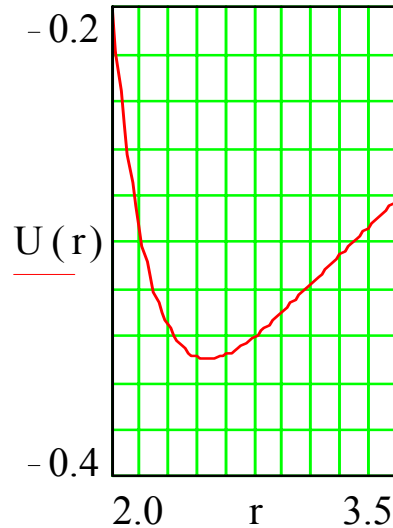


Рис. 2. Енергія взаємодії двох атомів.

кожним з них:

$$E_2 = U_{21} + U_{23}, \quad (3)$$

$$\text{де } U_{21} = U_{23} = U = \frac{1}{r} - \frac{r_0^{n-1}}{r^n \times n}$$

При зміщенні середнього атома на відстань z (рис.2) енергія його взаємодії з атомами 1 і 3 визначається:

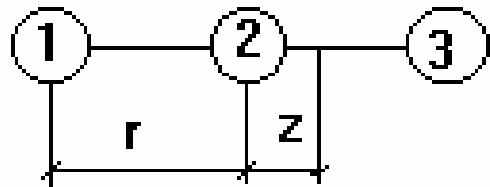


Рис. 3. Трьохатомна модель.

$$E_2 = \frac{1}{r+z} - \frac{a}{(r+z)^n} + \frac{1}{r-z} - \frac{a}{(r-z)^n}, \quad (4)$$

$$\text{де } a = \frac{r_0^{n-1}}{n}.$$

Графіки наведеної залежності (4) приведені на рис. 4. Згідно графіка (крива 1) мінімальній енергії атома 2 відповідає його розміщення на відстані $r_0=2,5 \text{ \AA}$ від його сусідів. Це положення є стійким оскільки зміщення атома у ту чи іншу сторону

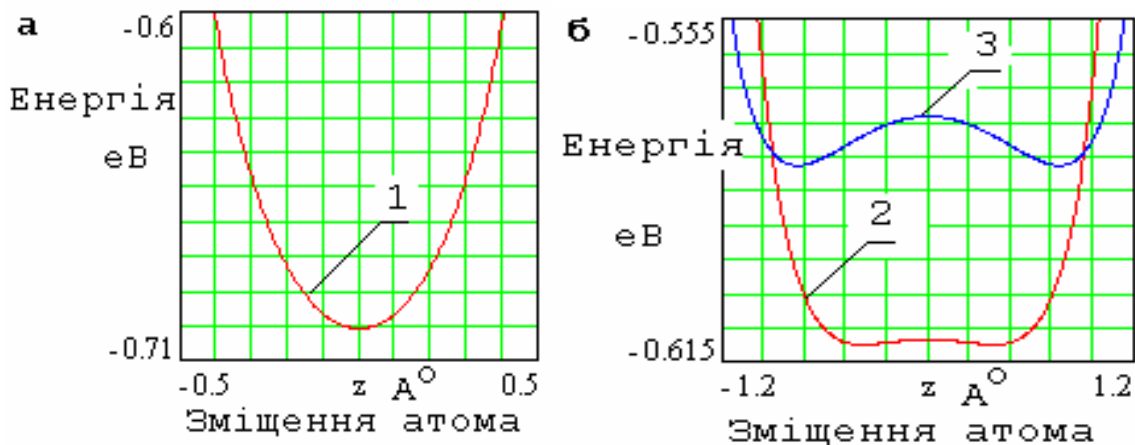


Рис. 4. Потенціальна енергія середнього атома при його зміщенні z у трьохатомній моделі при відстані між томами (в \AA):
1 - $r=2,5$; **2** - $r=3,2$ і **3** - $r=3,4$.

призводить до зростання його енергії. У випадку збільшення міжатомної відстані положення атома 2 стає нестійким по причині виникнення “горба” на кривій залежності енергії (рис.4, крива 3). У цьому випадку атом 2 зміститься, або до атома 1, або до атома 3.

Зміна міжатомної відстані пов’язана зі зміною температури. З ростом температури міжатомна відстань збільшується, у результаті чого положення атомів стає нестійким. Атоми перегруповуються по двох і між такими групами взаємодія зменшується або відсутня. Це процес випаровування (крива 3). При зниженні температури спостерігається зворотній процес. При достатньому зменшенні міжатомної відстані атом 2 займає стійке положення (рис.4, крива 1). Зміщення атома 2 з цього положення приводить до зростання його потенціальної енергії. Це стан твердого тіла. Проміжне положення займає рідина. У цьому випадку існує міжатомна взаємодія, але плоске дно потенціальної ями дає деяку степінь свободи для переміщення атомів (крива 2). Тому рідину можна характеризувати як тверде тіло, в якого відсутній, або дуже малий опір зміщенню атомів.

III. Взаємодія між дальніми атомами

Вище йшла мова про випадок, коли атом 2 взаємодіє з найближчими сусідами

(1i2;2i3), що відповідає формуванню близького порядку. Розглянемо випадок взаємодії між дальніми сусідами - атомами 1 і 3. У цьому випадку між атомами 1 і 3 виникнуть сили притягання і останні зближаться на таку відстань, коли сили

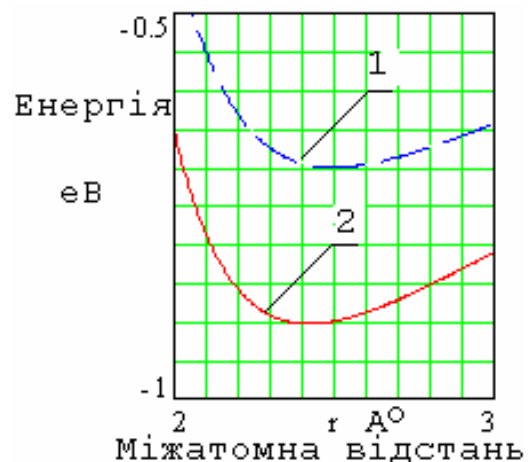


Рис. 5. Енергія моделі: 1- без врахування взаємодії всіх атомів; 2 - при їх взаємодії.

відштовхування між атомами 1,3 і 2,3 врівноважаться силою притягання між атомами 1,3. Згідно з результатами розрахунків міжатомна відстань вкорочується, при врахуванні взаємодії між крайніми атомами, з 2,5 до 2,42 \AA (рис.5).

Міжатомну відстань розраховували з умови мінімального значення потенціальної енергії трьохатомної моделі. У загальному випадку потенціальна енергія моделі E_k

визначається як сума енергій всіх атомів:

$$E_K = 0.5(E_1 + E_2 + E_3), \quad (5)$$

де $E_1 = U_{12} + U_{13}$; $E_2 = U_{21} + U_{23}$; $E_3 = U_{31} + U_{32}$

Враховуючи вираз (3) енергія кристала у залежності від положення атомів запишеться:

$$E_K = 2(r^{-1} - a r^{-n}) + (2r^{-1} - a 2r^{-n}) \quad (6)$$

при врахуванні взаємодії крайніх атомів

$$E_{K2} = 2(r^{-1} - a r^{-n}) \quad (7)$$

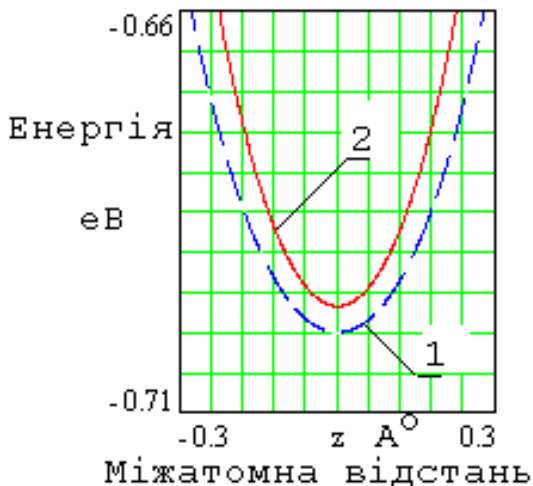


Рис. 6. Енергія атома 2:1- при взаємодії атома 2 з атомами 1 і 3; 2 - у моделі, в якій взаємодіють всі атоми.

у відсутність взаємодії крайніх атомів.

У відповідності з графіками залежностей (6) і (7) (рис.5) потенціальна енергія трьохатомної моделі знижується у випадку встановлення взаємодії крайніх атомів (рис.5), у той час як для середнього атома 2 - зростає (рис.6). Внаслідок підвищення потенціальної енергії центрального атома 2 його положення стає нестійким. Якщо лінійну трьохатомну модель розглянути у двовимірному просторі, то центральний атом намагатиметься зайняти положення (рис.7,а), при якому його енергія буде мінімальна, тобто положення при якому відстань між ним і сусідами є рівноважною $r_0 = 2,5 \text{ \AA}$.

Все це справедливо, якщо не брати до уваги вплив температури, тобто без врахування внутрішньої енергії. При підвищенні температури відстань між атомами зростає (термічне розширення) і при досягненні міжатомною відстанню

величини $r = 2,5 \text{ \AA}$ центральний атом займе своє попереднє положення (рис.7 б), яке є стійким оскільки при $r = 2,5 \text{ \AA}$ його потенціальна енергія мінімальна. Отже, підвищення температури, у даному випадку, є стабілізуючим фактором.

Подібні результати одержані для двовірної моделі кристалічної ґратки з квадратною коміркою. При моделюванні двохвірної ґратки з сферично-симетричним потенціалом міжатомної взаємодії виявилось, що ґратка є стійкою при високих температурах і нестійкою при низьких температурах. Ця нестійкість проявляється як відсутність опору зсуву атомних площин по деяких кристалографічних напрямках[4].

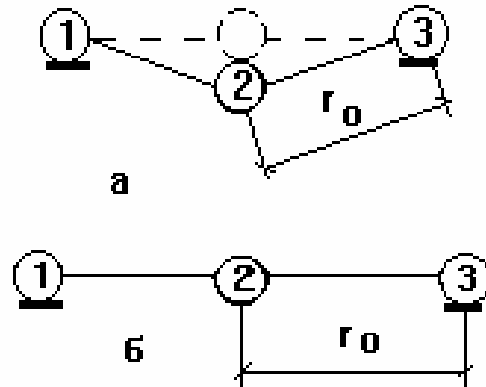


Рис. 7. Зміщення атома у трьохатомній моделі.

Стрибкоподібне пониження енергії трьохатомної моделі пов'язане зі встановленням взаємодії між дальніми атомами (встановлення дальнього порядку) можна розглядати як процес кристалізації. При високій температурі відстань між атомами велика, а також висока степінь їх рухливості, тому атоми переважно взаємодіють, в основному, з найближчими сусідами. У цих умовах система існує у вигляді рідини. По мірі зниження температури відстань між атомами зменшується і при відповідній температурі виникає взаємодія між дальніми атомами, при цьому потенціальна енергія кристалу стрибкоподібно зменшується. Система з рідкого стану переходить у твердий з виділенням скритої теплоти кристалізації за

рахунок зменшення потенціальної енергії (див. рисунок 5).

У залежності від геометрії потенціалу міжатомної взаємодії тверді тіла можуть утворюватись не кристалізуючись (аморфний стан), або без проміжної рідкої фази. У першому випадку при

короткодіючих потенціалах взаємодія атомів з їх другими сусідами не встановлюється. У випадку асиметричних потенціалів атоми одночасно взаємодіють як з ближніми так і з дальніми сусідами і у цьому випадку тверді тіла утворюються з газової фази без утворення рідкої фази.

- [1] *Машинное моделирование при исследовании материалов*. Под редакцией Д.В. Позднеева - М.: Мир, 486 с. (1974).
- [2] W.G. Hoover, W.T. Ashurst, R.J. Olness. Two-dimensional crystal stability and fluid viscosity // *J.Chem. Phys.*, **60(5)**, pp.4043-4080 (1974).
- [3] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов*. - Ленинград.: Наука, 423с. (1972).
- [4] Л. Козак. Комп'ютерне моделювання зсуву атомної площини у двомірній кристалічній ґратці // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **1**, сс.114-115, (1999).

L. Kozak

Investigation of solidification of liquids

Ivano-Frankivsk State University of the Oil and Gas, Karpatska str., 15, 76025, Ukraine

This article presents a conclusion which is based on research of a three-atomic model of a solid. The conclusion is that the formation of a crystal or an amorphous structure under solidification of liquids depends on the character of a geometry potential of the interatomic interaction. At condensation the atoms with the spherically symmetric potential interact in two stages. At the first stage, the atoms interact with their nearest neighbors and form a liquid phase. At the second stage, after sufficient decrease of distance between atoms due to a drop temperature, the atoms interact with distant neighbors. At this second stage crystalization occurs.

In the case of shortly acting potential of interatomic interaction a process of solidification occurs without interaction between the distant atoms and the amorphous structure is formed. At asymmetric potential of interatomic interaction, crystalization can occur directly from the gas phase without passing through a liquid phase.

It was also shown that the magnitude of internal energy influences on the stability of three atoms model with the spherically symmetric potential of interatomic interaction. A high temperatures, those close to temperature crystalization, the model is stable. At low temperature the model becomes unstable.